

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①1 Offenlegungsschrift

①1 DE 3121015 A1

⑤1 Int. Cl. 3:
C 23 C 3/02

②1 Aktenzeichen:
②2 Anmeldetag:
④3 Offenlegungstag:

P 31 21 015.5-45
27. 5. 81
16. 12. 82

⑦1 Anmelder:
Friedr. Blasberg GmbH und Co KG, 5850 Solingen, DE

⑦2 Erfinder:
Hupe, Jürgen, Dipl.-Chem.Dr., 5305 Alfter, DE

Behördeneigentum

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Aktivierung von gebeizten Oberflächen und Lösung zur Durchführung desselben

Die Aktivierung von gebeizten Oberflächen, insbesondere nicht-leitenden Oberflächen, mit feinverteilten, reduzierten Nichtedelmetallen für eine anschließende chemische Metallisierung erfolgt durch Behandlung mit einer Lösung, die durch Reduktion der Nichtedelmetallionen in Gegenwart eines wasserlöslichen, komplexbildenden organischen Polymeren erhalten wurde und welche eine oberflächenaktive Substanz enthält. Ein bevorzugtes Polymeres ist Polyethylenimin und eine bevorzugte oberflächenaktive Substanz Phosphorsäureester oder Salze derselben.
(31 21 015)

DE 3121015 A1

BEST AVAILABLE COPY

DE 3121015 A1

- 1 -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aktivierung von gebeizten Oberflächen, insbesondere nicht-leitenden Oberflächen, mittels feinverteilter, reduzierter Nichtedelmetalle, insbesondere Kupfer, Nickel, Kobalt oder Gemischen derselben, für eine anschließende chemische Metallisierung, dadurch gekennzeichnet, daß man die gebeizten Oberflächen mit einer Lösung behandelt, die durch Reduktion der Nichtedelmetallionen in Gegenwart eines wasserlöslichen, komplexbildenden organischen Polymeren erhalten wurde und welche eine oberflächenaktive Substanz enthält.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das komplexbildende organische Polymere Polyethylenimin ist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethylenimin in einer Menge von 0,1 bis 50 g/l vorliegt und ein Molekulargewicht von 200 bis 10.000 aufweist.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die oberflächenaktive Substanz ein Phosphorsäureester oder ein Salz desselben ist und in Mengen von 0,01 bis 2 g/l vorliegt.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich

zur Stabilisierung eine reduzierende Verbindung bzw. eine Antioxidans enthält.

- 5 6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Antioxidans eine Substanz aus der Gruppe Hydrochinon, Resorzin und Pyrogallol verwendet wird.
- 10 7. Lösung zur Aktivierung von gebeizten Oberflächen, insbesondere nicht-leitenden Oberflächen, mittels feinverteilter, reduzierter Nichtedelmetalle, insbesondere Kupfer, Nickel, Kobalt oder Gemischen derselben für eine anschließende chemische Metallisierung, dadurch gekennzeichnet, daß
- 15 die Nichtedelmetalle zumindest teilweise in der Oxidationsstufe 0 in feinverteilter Form zusammen mit einem wasserlöslichen, komplexbildenden organischen Polymeren sowie einer oberflächenaktiven Verbindung vorliegen.
- 20 8. Lösung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das komplexbildende organische Polymere ein Polyethylenimin ist.
- 25 9. Lösung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethylenimin in einer Menge von 0,1 bis 50 g/l vorliegt und ein Molekulargewicht von 200 - 10.000 aufweist.
- 30 10. Lösung gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die oberflächenaktive Substanz ein Phosphorsäureester oder ein Salz desselben ist.

27.05.81

3121015

- 3 -

11. Lösung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die oberflächenaktive Substanz in einer Menge von 0,01 bis 2 g/l vorliegt.

VON KREISLER SCHÖNWALD EISHOLD FUES
VON KREISLER KELLER SELTING WERNER

3121015

4

Friedr. Blasberg
GmbH & Co. KG
Merscheider Straße 165
5650 Solingen 13

PATENTANWÄLTE

Dr.-Ing. von Kreisler † 1973
Dr.-Ing. K. Schönwald, Köln
Dr.-Ing. K. W. Eishold, Bad Soden
Dr. J. F. Fues, Köln
Dipl.-Chem. Alek von Kreisler, Köln
Dipl.-Chem. Carola Keller, Köln
Dipl.-Ing. G. Selting, Köln
Dr. H.-K. Werner, Köln

DEICHMANNHAUS AM HAUPTBAHNHOF
D-5000 KÖLN 1

W/eh 26. Mai 1981

Verfahren zur Aktivierung von gebeizten Oberflächen
und Lösung zur Durchführung desselben

- Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aktivierung von gebeizten Oberflächen, insbesondere nicht-leitenden Oberflächen, mittels feinverteilter, reduzierter Nichtedelmetalle für eine anschließende chemische Metallisierung, sowie eine Lösung zur Durchführung dieses Verfahrens. Die chemisch abgeschiedene Metallschicht kann gewünschtenfalls anschließend galvanisch verstärkt werden.
- 5
- 10 Die stromlose oder autokatalytische Metallabscheidung auf nicht-leitenden Oberflächen findet in verschiedenen Industriebereichen Anwendung. Besondere Bedeutung kommt diesem Verfahren in der Elektroindustrie zur Herstellung gedruckter Schaltungen und dielektrischer Träger zu.
- 15

- Grundlegende Voraussetzung für eine solche chemische Metallisierung ist eine wirksame Aktivierung des zu beschichtenden Substrats durch Belegung der nicht-
- 20 leitenden Oberfläche mit katalytisch wirksamen Metallteilchen. In der Praxis geschieht dies überwiegend mit edelmetallhaltigen Aktivierungslösungen, wobei Palladium besonders bevorzugt ist. Gelegentlich bedient man sich eines zweistufigen Verfahrens, wobei
- 25 das Substrat zunächst mit der Edelmetall-Lösung und anschließend mit einer Reduktionslösung aus Zinn(II)-Salzen behandelt wird. Von erheblicher Bedeutung sind einstufige Aktivierungen, bei denen neben dem Edelmetallsalz auch das Reduktionsmittel
- 30 (Zinn(II)-Salz) zur Anwendung kommt. Diese Lösungen enthalten das katalysierend wirkende Edelmetall entweder als Zinnkomplex oder in kolloidaler Form. Die Stabilität solcher Lösungen ist an die Einhal-

tung einer bestimmten Säurekonzentration gebunden. Daher werden die zu behandelnden Oberflächen, beispielsweise Leiterplatten, vor der eigentlichen Aktivierung in eine salzsaure Lösung eingebracht und dann ohne Zwischenspülung in die Aktivierungslösung 5 getaucht. Häufig wird die so aktivierte Oberfläche anschließend noch in eine Beschleuniger-Lösung getaucht, welche die auf der Oberfläche verbliebenen Hydrolyseprodukte des Zinn(IV) entfernt, da es meist 10 einen negativen Einfluß auf die chemische Metallabscheidung ausübt.

Ein besonderer Nachteil all dieser Lösungen ist zunächst einmal der sehr hohe Preis der Edelmetalle, 15 zum anderen die starke Empfindlichkeit gegenüber Fremdionen. Es wurden daher in den letzten Jahren intensive Versuche unternommen, stabile Katalysatorlösungen zu entwickeln, die keine Edelmetalle enthalten.

20 So wurde vorgeschlagen, die zu aktivierenden Oberflächen mit einer reduzierbaren Eisen-, Nickel-, Kobalt- oder Kupfersalzlösung zu behandeln und anschließend bevorzugt auf vollständige oder teilweise Trocknung 25 in einer geeigneten Reduktionsmittellösung zu katalytisch wirksamen Metallteilchen zu reduzieren. Da solche Salze aber sehr gut wasserlöslich sind, werden sie beim nachfolgenden Spülvorgang, der zur Vermeidung von Metallsalzüberschüssen im Reduktionsbad notwendig ist, teilweise oder gar völlig abgelöst. 30 Darüberhinaus weist ein zusätzlicher Trocknungsschritt

verfahrenstechnische Nachteile auf.

Es wurden andere Aktivierungslösungen beschrieben,
die neben Wasser große Mengen polarer Lösungsmittel,
5 z. B. Dimethylformamid, Glykolether etc., enthalten.
Diese sollen durch Anlösen der Oberfläche eine verbesserte Haftung der katalytisch wirksamen Teilchen bewirken. Als Metallsalze werden dabei im allgemeinen Kupfer(I)-Verbindungen verwendet; vgl. DE-OS 27 16 729.

10 Aus der DE-AS 25 48 832 ist ein Verfahren zur katalytischen Bekeimung von Oberflächen bekannt, bei welchem Kupfer in mindestens zwei der Wertigkeitsstufen (0), (I), (II) vorliegt und mit Halogen und Wasserstoff-
15 ionen in einem polaren Lösungsmittel behandelt wird. Die so erhaltenen Aktivierungslösungen weisen nur eine geringe katalytische Aktivität auf, sind hingegen stark oxidationsanfällig, beispielsweise gegen Luftsauerstoff.

20 In der DE-OS 25 44 381 wird eine Aktivierungslösung beschrieben, die aus einem wäßrigen Oxidkolloid von Nichtedelmetallionen, insbesondere Kupfer, Nickel oder Kobalt, besteht. Die dort beschriebenen wäßrigen
25 Oxidkolloide umfassen die unlöslichen Oxide, Hydroxide und Oxidhydroxide der Metalle. Die Darstellung erfolgt vorzugsweise durch Hydrolyse der Metallsalze. Ein mit diesen Kolloidlösungen behandeltes Substrat wird anschließend mit einem Reduktionsmittel behandelt,
30 wobei die Metalle in einen reduzierten bzw. den elementaren Zustand überführt werden. Von der gleichen Anmelderin stammen die US-PS 4 136 216, US-PS 4 150 171, US-PS 4 167 596 und US-PS 4 180 600. Sie beschreiben modifizierte Versionen derartiger wäßriger Oxidkolloid-
35 lösungen. Als Stabilisatoren werden diesen Kolloiden

sog. sekundäre Kolloide, wie Gelatine, Stärke, Zucker oder Polyalkohole zugesetzt. Zusätzlich können oberflächenaktive Mittel eingesetzt werden, die gleichzeitig die Reaktivität modifizieren. Weiterhin wird
5 erwähnt, daß anionenaktive Netzmittel, wie Natriumlaurylsulfat und fluorierte Netzmittel eingesetzt werden können. In einigen Beispielen wird auch aufgezeigt, daß die Kolloide in situ reduziert werden. Die Nacharbeitung dieser Patentschriften hat jedoch
10 ergeben, daß so behandelte Oberflächen nur eine geringe katalytische Aktivität aufweisen und bei der anschließenden chemischen Metallisierung eine ungleichmäßige oder unvollständige Bedeckung der Oberflächen stattfindet.

15

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine stabile, wirksame und wirtschaftliche Aktivierungslösung zu entwickeln, die auf der Basis von Nichtedelmetallen arbeitet. Mit dieser Lösung soll eine möglichst dichte
20 und gleichmäßige Bedeckung der Substratoberfläche mit katalytisch wirksamen Metallteilchen erzielt werden, um beim chemischen Metallisierungsprozeß vollständige, gleichmäßige und gut haftende Schichten zu erhalten.

25

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Aktivierung von gebeizten Oberflächen, insbesondere nicht-leitenden Oberflächen mittels feinverteilter, reduzierter Nichtedelmetalle, insbesondere Kupfer,
30 Nickel, Kobalt oder Gemischen derselben, für eine anschließende chemische Metallisierung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die gebeizten Oberflächen mit einer Lösung behandelt, die durch Reduktion der Nichtedelmetallionen in Gegenwart eines
35 wasserlöslichen, komplexbildenden, organischen Poly-

meren erhalten wurde und welche eine oberflächenaktive Substanz enthält.

5 Vorzugsweise wird als komplexbildendes organisches Polymeres Polyethylenimin verwendet. Man setzt dieses in Mengen von 0,1 bis 50 g/l, vorzugsweise 1 bis 10 g/l, ein. Das Molekulargewicht des verwendeten Polyethylenimins beträgt 200 bis 10.000, vorzugsweise 800 bis 1800.

10 Als oberflächenaktive Substanz kommen insbesondere Phosphorsäureester bzw. die Salze derselben in Frage. Sie werden meist in Mengen von 0,01 bis 2 g/l zugesetzt.

15 Als Nichtedelmetalle haben sich für das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere Kupfer, Nickel, Kobalt und Gemische derselben bewährt. Vorzugsweise werden diese in Form ihrer wasserlöslichen Salze, wie
20 Acetate, Sulfate und Chloride, eingesetzt und in situ reduziert. Der Metallgehalt der erfindungsgemäßen Lösungen beträgt 0,5 bis 20 g/l, vorzugsweise 2 bis 10 g/l.

25 Die Lösung kann neben Wasser auch organische wasser-mischbare Lösungsmittel, wie Alkohol, Glykole, Dimethylformamid etc., enthalten. Die erfindungsgemäße Lösung weist im allgemeinen einen pH-Wert zwischen 8 bis 14, vorzugsweise 10 bis 13, auf.

30 Die Reduktion der Nichtedelmetalle erfolgt vorzugsweise durch wasserlösliche Reduktionsmittel, die geeignet sind, die Nichtedelmetallionen in die Oxidationsstufe

27.05.81

3121015

10
- A -

O zu überführen. Als Reduktionsmittel bewährt haben sich insbesondere Hydrazin, Hydrazinderivate sowie Borverbindungen vom Typ der Borane, z.B. der Aminoborane und Alkaliborhydride.

5

Den erfindungsgemäßen Lösungen kann zusätzlich zur Stabilisierung eine reduzierende Verbindung bzw. Antioxidans zugesetzt werden. Bewährt haben sich insbesondere Hydrochinon, Resorcin, Pyrogallol.

10

Insbesondere der Zusatz der wasserlöslichen, organischen komplexbildenden Polymeren führt zu einer wesentlichen Steigerung der Adsorption der Metallteilchen auf der Substratoberfläche. Eine weitere Verbesserung der Adsorption wird durch Zusatz einer oberflächenaktiven Verbindung bewirkt, wobei insbesondere Phosphorsäureester bzw. deren Salze zu überraschend guten Ergebnissen führen. Erstaunlicherweise sind die im Stand der Technik genannten oberflächenaktiven Mittel, wie Natriumlaurylsulfat, und fluoridierte Netzmittel kaum wirksam. In einigen Fällen ist sogar eine Koagulation zu verzeichnen, was sich nachteilig auf die Qualität des Endproduktes auswirkt.

15

20

25

Die oberflächenaktiven Verbindungen können der Lösung nach dem Reduktionsschritt zugefügt werden. Es ist jedoch durchaus möglich, sie schon vor dem Reduktionsschritt zuzusetzen.

30

Die erfindungsgemäßen Lösungen können nicht durch sekundäre Kolloide oder Zucker stabilisiert werden. Überraschenderweise findet jedoch eine Stabilisie-

runge durch Zusatz von Antioxidantien, insbesondere Substanzen aus der Gruppe Hydrochinon, Pyrogallol oder Resorcin statt.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf eine große Zahl von Oberflächen anwendbar. So können erfindungsgemäß die Oberflächen von Kunststoffen, Keramik, Holz, Cellulose, Phenolhartpapier etc. aktiviert werden. Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren für ABS-Polymere, Polypropylen, Epoxidharze, glasfaserverstärkte Epoxidharze und Nylon 6. Diese Oberflächen kommen z. B. als Träger von Leiterplatten in Frage. Erfindungsgemäß können aber auch andere Kunststoffteile entsprechend aktiviert werden, wie Stoßstangen, Radkappen und Zierleisten.
- 10
- 15

In den folgenden Beispielen ist das erfindungsgemäße Verfahren sowie die erfindungsgemäße Lösung zur Durchführung des Verfahrens näher erläutert.

27.05.81

3121015

12
- 1 -Beispiel 1

Eine Aktivierungslösung wird dadurch hergestellt, daß
8 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und 2 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 1.000 ml
5 Wasser gelöst werden. Es werden 3 g Polyethylenimin
(Polymin G 35) und 2,5 g Natriumhydroxid zugegeben.
Die Reaktionslösung wird anschließend mit 1,5 g Na-
triumborhydrid versetzt. Nach ca. 2 - 3 Stunden ist
10 die Reaktion beendet und der fertigen Aktivierungs-
lösung werden 0,1 g eines Phosphorsäureesters (Tri-
ton QS-44) zugegeben.

Beispiel 2

15 In analoger Weise wie in Beispiel 1 werden die fol-
genden Komponenten zusammengegeben:

1 000,0 ml Wasser
6,0 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
20 3,0 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
1,0 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
10,0 g Polyethylenimin (Polymin G 50)
5,0 g Natriumhydroxid
2,0 g KBH_4
25 0,1 g Natriumsalz eines Phosphorsäureesters
(Triton H-55)

Beispiel 3

30 In analoger Weise wie in Beispiel 1 werden zusammen-
gegeben:

27.05.81

3121015

13

- 12 -

- 1.000,0 ml Wasser
12,0 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
1,0 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
12,0 g Polyethylenimin
5 5,0 g Natriumhydroxid
1,8 g Dimethylaminoboran
0,2 g Phosphorsäureester (Tallopol ZN)

Beispiel 4

- 10 In analoger Weise wie in Beispiel 1 werden zusammen-
gegeben:

- 850,0 ml Wasser
150,0 ml Ethanol
15 6,0 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
3,0 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
8,0 g Polyethylenimin
5,0 g Natriumhydroxid
1,0 g Natriumborhydrid
20 0,2 g Phosphorsäureester
(Triton QS-44).

Beispiel 5

- 25 In analoger Weise wie in Beispiel 1 werden zusammen-
gegeben:

- 1 000,0 ml Wasser
35,0 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
30 15,0 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
30,0 g Polyethylenimin
15,0 g Natriumhydroxid
8,5 g Kaliumborhydrid
0,2 g Phosphorsäureester (Triton QS-44).

Beispiel 6

Zu beschichtende Teile aus ABS-Polymeren werden zunächst ca. 4 Minuten bei 60 - 70 °C in einer üblichen Beizlösung behandelt, anschließend gespült und dann kurz in eine 5 bis 20 %ige Natriumhydroxid-
5 lösung getaucht. Danach werden sie für 5 bis 20 Minuten, vorzugsweise 7 bis 12 Minuten, bei Raumtemperatur einer der Lösungen gemäß Beispielen 1
10 bis 5 ausgesetzt. Die Teile werden anschließend gut gespült und dann in einem handelsüblichen chemischen Kupferbad (z.B. Metalyt Cu-NV) metallisiert. Man erzielt eine vollständige Bedeckung der Oberfläche mit gleichmäßigen und ausgezeichnet haftenden
15 Niederschlägen. Auf den so metallisierten Substraten werden galvanisch Nickel- oder Kupferniederschläge abgeschieden (beispielsweise mit Hilfe von handelsüblichen Metallisierungsbädern (Novostar GS2 bzw. Nickelbad GS)).

20

Beispiel 7

Gebohrte und kupferkaschierte Leiterplatten aus glasfaserverstärktem Epoxidharz als Basismaterial werden
25 nach üblichen Methoden entfettet, geätzt und anschließend gespült. Danach werden sie für 8 bis 12 Minuten in eine der Aktivierungslösungen gemäß Beispielen 1 bis 5 getaucht. Es wird anschließend
kräftig gespült und in einem handelsüblichen chemischen Kupferbad metallisiert (z.B. mit Metalyt Cu-NV).
30 Sämtliche Teile des Substrats, insbesondere die Kanten und Bohrlochwandungen sind vollständig und gleich-

27.03.01

3121015

15
- 14 -

mäßig verkupfert. Die Metallüberzüge zeichnen sich durch hervorragende Haftfestigkeit aus. Anschließend kann die Kupferschicht galvanisch verstärkt werden, beispielsweise mit dem handelsüblichen Bad Novostar GS2.

5